

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Annika

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 196 29 569 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
G 01 N 27/413
G 01 R 31/36
H 01 M 10/44

DE 196 29 569 A 1

⑯ Aktenzeichen: 196 29 569.6
⑯ Anmeldetag: 11. 7. 96
⑯ Offenlegungstag: 22. 1. 98

⑯ Anmelder:
BAE Berliner Batteriefabrik GmbH, 12459 Berlin, DE

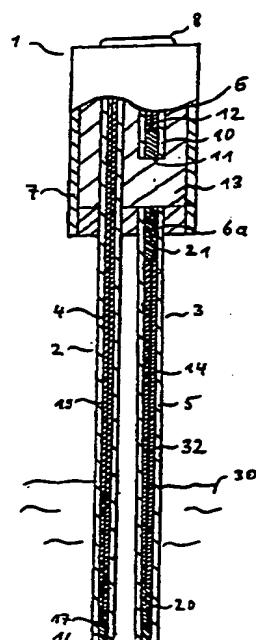
⑯ Erfinder:
Uhlig, Hans-Werner, Dr., 12487 Berlin, DE

⑯ Vertreter:
Patentanwälte Gulde Hengelhaupt Ziebig, 10785
Berlin

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren und Sensor zur Bestimmung des Ladezustandes von Bleibatterien

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und einen Sensor zur Bestimmung des Ladezustandes von Bleibatterien gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 8. Die Kenntnis des Ladezustandes von Bleibatterien ist bei vielen Anwendungsgebieten wichtig, zum Beispiel zur Kontrolle der Betriebsfähigkeit in Anlagen für die Notversorgung und Sicherungstechnik oder zur Ermittlung der verfügbaren Kapazität bei der Elektrotraktion. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und einen Sensor zu finden, das beziehungsweise der eine Konzentrationsbestimmung der Schwefelsäure in Batterien ohne die nachteiligen und fehlerbehafteten Bestimmungsverfahren wie Dichtebestimmung, Leitfähigkeits- und Impedanzmessung ermöglicht. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß die Schwefelsäurekonzentration in der Batterie nach dem Prinzip einer elektrochemischen Konzentrationskette aus der Potentialdifferenz zweier aus gleichem, gegenüber Schwefelsäure elektrochemisch aktivem Material bestehenden Elektroden von denen die als Meßelktrode bezeichnete mit der zu bestimmenden Säure und die als Referenzmeßelektrode bezeichnete mit einer Referenzschwefelsäure in Beührung stehen. Das Potential wird auf diese Weise ausschließlich durch die Schwefelsäurekonzentration bestimmt, da Potentialinflüsse zum Beispiel durch chemische Veränderungen des Elektrodenmaterials eliminiert werden.



1 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und einen Sensor zur Bestimmung des Ladezustandes von Bleibatterien gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 8.

Die Kenntnis des Ladezustandes von Bleibatterien ist bei vielen Anwendungsbereichen wichtig, zum Beispiel zur Kontrolle der Betriebsfähigkeit in Anlagen für die Notversorgung und Sicherungstechnik oder zur Ermittlung der verfügbaren Kapazität bei der Elektrotraktion.

Der Ladezustand der Bleibatterien im Zyklenbetrieb läßt sich durch die Bestimmung der Konzentration der Schwefelsäure ermitteln, da diese direkt an der elektrochemischen Reaktion der Ladung und Entladung beteiligt ist. Die Betriebsfähigkeit von Batterien im Pufferbetrieb, die sich überwiegend im geladenen Zustand befinden, kann ebenfalls durch Bestimmung der Säurekonzentration kontrolliert werden, da die Schwefelsäure bei den die Betriebsfähigkeit beeinträchtigenden Korrosionsreaktionen verbraucht wird.

Die Konzentration der Batteriesäure wird üblicherweise aerometrisch bestimmt oder die Dichte wird nach einer empirischen Beziehung aus der Batterie-Ruhespansnung berechnet. Es werden auch Verfahren der Konzentrationsbestimmung durch Leitfähigkeits- oder Impedanzmessungen angewendet.

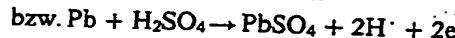
Alle Verfahren weisen jedoch erhebliche Nachteile auf. Die aerometrische Dichtungsbestimmung kann nur in der über den Elektrodenplatten stehenden Säure durchgeführt werden, die nur mit Zeitverzug für den Diffusionsaustausch der Konzentration der Säure zwischen den Elektrodenplatten entspricht und ist bei Batterien mit festgelegtem Elektrolyten nicht anwendbar. Die Ruhespansnung kann bei Batterien im Pufferbetrieb nicht und bei Batterien im Zyklenbetrieb erst nach Diffusionsausgleich der Schwefelsäure in den Elektrodenplatten gemessen werden. Durch Leitfähigkeits- und Impedanzmessungen werden komplexe Werte erfaßt, an denen die Schwefelsäurekonzentration nur einen geringen Anteil hat. Bei Blockbatterien können außerdem die Ergebnisse durch unterschiedliches Verhalten der einzelnen Zellen überdeckt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und einen Sensor zu finden, die eine Konzentrationsbestimmung der Schwefelsäure ohne die beschriebenen Nachteile und Einschränkungen ermöglichen.

Die Lösung der Aufgaben erfolgt mit den kennzeichnenden Teilen der Ansprüche 1 und 8.

Das erfundungsgemäße Verfahren besteht darin, daß die Schwefelsäurekonzentration in der Batterie nach dem Prinzip einer elektrochemischen Konzentrationskette aus der Potentialdifferenz zweier aus gleichem, gegenüber Schwefelsäure elektrochemisch aktivem Material bestehenden Elektroden, von den die als Meßelektrode bezeichnete mit der zu bestimmenden Säure und die als Referenzmeßelektrode bezeichnete mit einer Referenzschwefelsäure in Berührung stehen, bestimmt wird. Das Potential wird auf diese Weise ausschließlich durch die Schwefelsäurekonzentration bestimmt, da Potentialeinflüsse zum Beispiel durch chemische Veränderungen des Elektrodenmaterials eliminiert werden.

Erfundungsgemäß werden als elektrochemisch aktives Elektrodenmaterial bevorzugt Bleidioxid oder Blei verwendet. Dem Meßvorgang liegen die Reaktionen

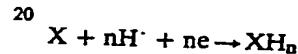


zugrunde, die an der Elektrode in der konzentrierteren Säure nach rechts und an der Elektrode mit der ver-dünnteren Säure nach links verlaufen.

Eine Weiterbildung der Erfindung besteht darin, zur Verhinderung eines Konzentrationsausgleiches durch Diffusion das Verfahren entsprechend einer elektrochemischen Doppelkette durchzuführen, indem zwischen 10 Meß- und Referenzelektrolyt eine bipolare Gegenelektrode geschaltet wird.

Das elektrochemisch aktive Material der bipolaren Gegenelektrode muß in Schwefelsäure chemisch stabil sein und mindestens mit den Wasserstoffionen der 15 Schwefelsäure im elektrochemischen Gleichgewicht stehen.

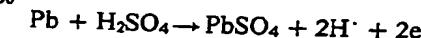
Es wurde gefunden, daß chinoide Verbindungen wie Chinhydrin, Anthrachinon oder Anthron in Form von Redox-Elektroden der Art



diese Bedingungen erfüllen.

Als Material für die Gegenelektrode sind auch säure-beständige Verbindungen mit Carboxyl-Gruppen wie Methoxybenzaldehyd oder organische Säuren wie Hu-minsäuren geeignet.

Es wurde auch gefunden, daß Blei als Elektrodenma-terial auf Grund des Gleichgewichts



gut geeignet ist.

Im Konzentrationsbereich der Batteriesäure ergibt sich auf Grund eines unstetigen Verlaufes des Aktivitätskoeffizienten anstelle der Nernstschen Gleichung eine einfache lineare Beziehung zwischen Potentialdiffe-35 renz E und Säurekonzentration C

$$40 E = k \cdot C$$

bei der k eine Konstante mit der Dimension mV/Mol H₂SO₄ ist und durch Eichung der Meßvorrichtung be-stimmt wird.

Der erfundungsgemäße Sensor zur Durchführung des Meßverfahrens setzt sich aus einer Meßelektrode und einer Referenzelektrode bestehend aus der Referenzmeßelektrode, dem Behälter für den Referenzelektrolyten und der bipolaren Gegenelektrode zusammen.

Der Sensor kann vorteilhafterweise in der Batteriezelle installiert oder als mobiles Meßgerät verwendet werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführung besteht darin, daß sich die Referenzschwefelsäure mit der Referenzmeßelektrode in einem Behälter befinden, durch den die rohrförmige Meßelektrode geführt wird und an dessen unterem Ende die rohrförmige bipolare Gegenelektrode angeordnet ist. Der Sensor wird in der Batteriezelle so angeordnet, daß sich der Behälter mit der Referenzschwefelsäure über den Elektrodenplatten befindet und der rohrförmige Schaft der Meß- und der Gegenelek-60 trode zwischen den Elektrodenplatten oder in einem freibleibenden Röhrch n in r Panzerplattenelektrode sitzt.

Die Referenzschwefelsäure wird gelförmig gebunden und hat zweckmäßigerweise eine Konzentration, die d r Batteriesäure im geladenen Zustand entspricht.

Wenn Bleidioxid als elektrochemisch aktives Material

für die Meßelektrode verwendet wird, hat diese den Charakter einer pulverförmigen Elektr. die zwischen den Partikeln sich Säure befindet. Der Diffusionsausgleich zwischen dieser Säure und der zu messenden Säure einer anderen Konzentration beeinflußt die Kinetik des Meßvorganges. Die Schichtdicke der Meßelektrode muß deshalb klein sein und das freie Volumen gering gehalten werden. Als geeignete Methoden haben sich die Herstellung einer Folie oder eines Preßkörpers mit säurebeständigem Kunststoff-Latex, das Eindrücken in ein poröses Material und das elektrochemische Erzeugen einer Bleidioxidschicht auf einem metallischen Leiter erwiesen.

In der bipolaren Gegenelektrode stellen sich an den Phasengrenzen zum Meß- bzw. Referenzelektrolyten Gleichgewichte mit unterschiedlicher Wasserstoffionenkonzentration ein. Damit verbunden wandern Elektronen durch die Elektrode. Die Elektrode kann zweiteilig gestaltet werden, in dem zwei Schichten des elektrochemisch aktiven Elektrodenmaterials an den Enden des Elektrodenschaftes positioniert und durch einen Elektronenleiter verbunden werden.

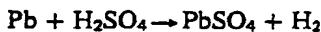
Bei ausreichender Elektronenleitfähigkeit oder Zusatz eines Elektronenleiters zum Beispiel in Form von Graphit kann das elektrochemische Material auch ungeteilt angeordnet werden, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen im Festkörper äußerst gering ist. In diesem Fall ist das elektrochemisch aktive Material am unteren Ende des Elektrodenschaftes angeordnet und der Elektrodenschaft in Form eines Elektrolytschlüssels mit der Referenzschwefelsäure gefüllt.

Wenn eine Batterie im Pufferbetrieb arbeitet und sich im Normalfall in geladenem Zustand befindet, kann auf die bipolare Gegenelektrode verzichtet werden.

Der Schaft der Gegenelektrode dient in diesem Fall als Elektrolytschlüssel und wird am unteren Ende mit einem Diaphragma verschlossen.

Gegenüber dem Stand der Technik weist die Erfindung verschiedene Vorteile auf.

So werden sowohl Lade-/Entladegesetze als auch Korrosionsreaktion als Hauptursache gemäß den Reaktionen



ausschließlich durch die Schwefelsäurekonzentration indiziert. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, nur diese Schwefelsäurekonzentration zu messen und damit die Bestimmungsgenauigkeit des Ladezustandes von Batterien bedeutend zu verbessern.

Die Elektroden des erfindungsgemäßen Sensors können praktisch überall im Inneren der Batterie angeordnet werden, z. B. zwischen den Platten, so daß eine Zustandserfassung vor Ort ohne Zeitverzögerung möglich ist.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist in allen Batterietypen gegeben.

Da die Elektroden bereits bei der Herstellung in den Einzelzellen installiert werden können, ist eine exakte Kontrolle von Blockbatterien möglich.

Es ist naheliegend, daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur für die Prüfung des Ladezustandes von Batterien sondern für alle Zwecke geeignet ist, bei der die Messung der Konzentration von Schwefelsäure von Interesse ist.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Ausfüh-

rungsbeispiele und der dazugehörenden Figuren näher erläutert werden. Es zeigen

Fig. 1 einen Sensor zur Messung der Schwefelsäurekonzentration mit Meßelektrode und Referenzmeßelektrode aus Bleidioxid und bipolarer Gegenelektrode aus Anthron,

Fig. 2 einen Sensor mit Meßelektrode und Referenzmeßelektrode aus Bleidioxid mit einer zweiteiligen bipolaren Gegenelektrode aus Blei,

Fig. 3 einen Sensor für die Überwachung von Batterien im Pufferbetrieb,

Fig. 4 Schnittdarstellung einer Batteriezelle mit Panzerplatten und mit Sensor,

Fig. 5 Schnittdarstellung einer Batteriezelle mit Gitterplatten und mit Sensor und

Fig. 6 eine Potential-Konzentrationskennlinie.

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Sensor zur Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration in Batteriezellen, der aus einem Sensorkopf 1, einer Meßelektrode 2 und einer Referenzelektrode 3 besteht. Die Referenzelektrode 3 setzt sich aus einer Referenzmeßelektrode 6 und einer bipolaren Gegenelektrode 6a zusammen. Der Sensorkopf 1 besteht aus einem Teflonrohr 7, das am oberen Ende eine Anschlußbuchse 8 aufweist und am unteren Ende mit einer Teflonscheibe 9 verschlossen ist. Die Teflonscheibe 9 besitzt zwei Öffnungen, durch die die Meßelektrode 2 und die bipolare Gegenelektrode 6a flüssigkeitsdicht geführt werden. Im Sensorkopf 1 ist die Referenzmeßelektrode 6 angeordnet, die aus einem Teflonschlauch 10 besteht, der eine Bleidioxidschicht 11 am unteren Ende und einen Platindraht 12 umfaßt, der die Bleidioxidschicht 11 mit der Anschlußbuchse 8 leitend verbindet. Der Sensorkopf 1 ist mit einer gelförmig gebundenen Referenzschwefelsäure 13 gefüllt. Ein Meßelektrodenschaft 4 der Meßelektrode 2 besteht aus einem Teflonschlauch und einem verzinnnten Kupferdraht 14, der mit der Anschlußbuchse 8 und am unteren Ende mit einem Bleidraht 15 über eine Kontaktstelle 31 verbunden ist. Der Bleidraht 15 ist an der Austrittsstelle 40 des Meßelektrodenschaftes 4 der Meßelektrode 2 abgedichtet und mit einer Bleidioxidschicht 17 überzogen, die durch Formation gebildet wurde. Der Referenzelektrodenschaft 5 der bipolaren Gegenelektrode 6a besteht ebenfalls aus Teflon und enthält im unteren Teil 45 eine Anthronschicht 18, wobei das Anthron paraffingebunden ist und darüber ebenfalls mit gelförmig gebundener Referenzschwefelsäure 13 gefüllt ist.

Die Meßelektrode 2 steht über der Bleidioxidschicht 17 mit der zu messenden Batteriesäure 30 und die Referenzmeßelektrode 6 steht über die Bleidioxidschicht 11 mit der Referenzschwefelsäure 13 in Verbindung. Wenn die Konzentration der zu messenden Batteriesäure 30 gleich der Konzentration der Referenzschwefelsäure 13 ist, ist die Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode 2 und der Referenzmeßelektrode 6 gleich Null. Wenn sich die Konzentration der zu messenden Batteriesäure 30 gegenüber der Referenzschwefelsäure 13, zum Beispiel bei einer Entladung der Batterie, verringert, bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode 2 und Referenzmeßelektrode 6 aus, die dem Konzentrationsunterschied zwischen der Batteriesäure 30 und der Referenzschwefelsäure 13 proportional ist und durch Anschluß eines Meßverstärkers an die Anschlußbuchse 8 bestimmt werden kann.

Durch das Zwischenschalten der bipolaren Gegenelektrode 6a wird ein Konzentrationsausgleich zwischen der zu messenden Säure und der Referenzschwefelsäure 13 verhindert. Beim Meßvorgang ist jedoch ein

Wasserstoffionentransfer zwischen Batteriesäure 30 und Referenzschwefelsäure 13 erforderlich, da an der Meßelektrode 2 durch Umwandlung von Bleisulfat in Bleidioxid Wasserstoffionen freigesetzt werden, die an der Referenzmeßelektrode 6 durch Umwandlung von Bleidioxid in Bleisulfat gebunden werden.

Der Wasserstoffionentransfer erfolgt durch Wasserstoffionengleichgewichtseinstellungen der Anthronschicht 18 einerseits mit der im Meßelektrodenschaft 4 enthaltenen Referenzschwefelsäure 13 und andererseits mit der zu messenden Batteriesäure 30, in die der Meßelektrodenschaft 4 taucht. Dabei werden aus der Referenzschwefelsäure 13 Wasserstoffionen unter Bildung von phenolischen Gruppen aufgenommen und in die zu messende Batteriesäure 30 Wasserstoffionen unter Bildung chinoïder Gruppen ($C=O$ -Gruppen) abgegeben. Innerhalb der Anthronschicht 18 wandern Elektronen von der der Referenzschwefelsäure 13 zugewandten Seite zu der zu messenden Batteriesäure 30 zugewandten Seite. Die bipolare Gegenelektrode 6a beeinflußt nicht die Potentialeinstellung zwischen Meßelektrode 2 und Referenzmeßelektrode 6, da die den Wasserstoffionengleichgewichten entsprechenden Potentiale der bipolaren Gegenelektrode 6a mit dem entgegengesetzten Vorzeichen gleich sind.

Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform des Sensors mit einer zweiteiligen bipolaren Gegenelektrode 6a, deren elektrochemisch aktives Material Blei ist und eine andere Form der Meßelektrode 2. Der Meßelektrodenschaft 4 der Meßelektrode 2 besteht in diesem Falle aus einem Teflonschlauch, der einen Platinendraht 19 dicht umschließt und am unteren Ende die Bleidioxidschicht 17 bildet, die durch Formation aus Mennige gebildet wird. Der Referenzelektrodenschaft 5 der bipolaren Gegen-elektrode 6a wird ebenfalls durch einen Teflonschlauch gebildet, in dem ein verzinnter Kupferdraht 14 durchgeführt ist. In den überstehenden Schlauchenden des Referenzelektrodenschaftes 5 ist in der unteren Bleischicht 20 und in der oberen Bleischicht 21 Bleipulver als elektrochemisch aktives Material der bipolaren Gegenelektrode 6a eingepreßt.

Der Meßvorgang zwischen Meßelektrode 2 und Referenzmeßelektrode 6 ist mit dem Meßvorgang des Sensors zur Messung der Konzentration der Batteriesäure 30 mit Meßelektrode 2 und Referenzmeßelektrode 6 aus Bleidioxid und bipolarer Gegenelektrode 6a aus Anthron identisch. Der Wasserstoffionentransfer durch die bipolare Gegenelektrode 6a erfolgt über die Wasserstoffionengleichgewichte zwischen oberer Bleischicht 21 und der Referenzschwefelsäure 13 und der unteren Bleischicht 20 mit der zu messenden Batteriesäure 30, indem in der oberen Bleischicht 21 Bleisulfat unter der Aufnahme von Wasserstoffionen unter Bildung von Schwefelsäure in Blei und in der unteren Bleischicht 20 Blei mit Schwefelsäure unter Abgabe von Wasserstoffionen in Bleisulfat umgewandelt wird. Die mit der Gleichgewichtseinstellung verbundene Elektronenwanderung von der unteren Bleischicht 20 zur oberen Bleischicht 21 erfolgt über den verzinnten Kupferdraht 14.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform des Sensors, die für die Kontrolle von Batterien im Pufferbetrieb geeignet ist. Die Konstruktion des Sensors entspricht grundsätzlich der Ausführungsform gemäß Fig. 1. Der Referenzelektrodenschaft 5 der Referenzelektrode 3 enthält jedoch keine bipolare Gegenelektrode, sondern ist vollständig mit der gelförmigen Referenzschwefelsäure 13 gefüllt und am unteren Ende mit einem Diaphragma 22 verschlossen.

Im Pufferbetrieb befindet sich die Batteriezelle im Normalfall ständig im geladenen Zustand, das heißt, Referenzschwefelsäure 13 und die zu messende Säure haben die gleiche Konzentration, und ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion kann nicht stattfinden. Die Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode 2 und Referenzelektrode 3 ist bei inwandfreiem Zustand der Batteriezelle Null. Eine auftretende Potentialdifferenz weist auf eine schadhafte Zelle hin, die dann mit dem in ihr enthaltenen Sensor ausgewechselt werden muß.

Fig. 4 zeigt eine Schnittdarstellung einer Batteriezelle 27 mit einem Sensor 23 in einem Zellengefäß 33, einem Zellendeckel 29, einer über eine Polbrücke 36 mit einem Pol 37 verbundene positive Elektrodenplatte 25, hier als Panzerplatte ausgeführt, die aus den Röhrchen 34 besteht und dem Separator 26. Die positive Elektrodenplatte 25 der Batteriezelle 27 ist um ein Röhrchen 34 verkürzt, so daß ein Meßraum 38 entsteht. Der Zellendeckel 29 enthält eine Durchführung 28. Der erfindungsgemäße Sensor 23 ist in der Batteriezelle 27 so angeordnet, daß der Sensorkopf 1 in der Durchführung 28 des Zellendeckels 29 befestigt ist und in einem Raum 35 oberhalb der Separatoren 26 angeordnet ist. Der Sensorkopf 1 befindet sich mit seinem oberen, die Anschlußbuchse 8 enthaltenen Teil oberhalb des Zellendeckels 29. Die Meßelektrode 2 und die hier sichtbare Referenzelektrode 3 tauchen in die im Raum 38 befindliche zu messende Batteriesäure 30 ein. Der Meßvorgang zur Bestimmung des Ladezustandes besteht darin, daß mit Hilfe eines an der Anschlußbuchse 8 des Sensorkopfes 1 angeschlossenen Meßverstärkers die Potentialdifferenz zwischen Meßelektrode 2 und Referenzmeßelektrode 6 registriert wird. Die Konzentration der Batteriesäure 30 im Raum 38 und damit der Ladezustand der Batteriezelle 27 ergibt sich aus der Potentialkonzentrationscharakteristik des Sensors, die in Fig. 6 dargestellt ist. Der Sensor 23 kann in den Ausführungsformen nach Fig. 1 oder Fig. 2 gestaltet werden.

Fig. 5 zeigt ebenfalls einen Schnitt einer Batteriezelle 27 mit einem Zellengefäß 33, dem Zellendeckel 29, der über die Polbrücke 36 mit dem Pol 37 verbundenen positiven Elektrodenplatte 25, hier als Gitterplatte ausgeführt, und den Separator 26. Der Zellendeckel 29 enthält die Durchführung 28, in der der Sensorkopf 1 des Sensors 23 so angeordnet ist, daß er im Raum 35 über den Separatoren 26 positioniert ist und der obere Teil des Sensorkopfes 1 mit der Anschlußbuchse 8 über dem Zellendeckel 29 hinausragt. Die Meßelektrode 2 und die bipolare Gegenelektrode 6a sind in diesem Fall zwischen der positiven Elektrodenplatte 25 und dem benachbarten Separator 26 angeordnet. In den Batterien mit positiven Gitterplatten können vorteilhafterweise Sensoren gemäß Fig. 2 eingesetzt werden, da der Durchmesser der Meßelektrode 2 und der bipolaren Gegenelektrode 6a sehr klein gestaltet werden kann. Der Meßvorgang hier ist bereits bei der Erläuterung Fig. 4 beschrieben worden.

Fig. 6 zeigt eine Potentialkonzentrationscharakteristik eines Sensors gemäß Fig. 2, die einer einstündigen Entladung einer Batteriezelle entspricht.

Bezugszeichenliste

- 1 Sensorkopf
- 2 Meßelektrode
- 3 Referenzelektrode
- 4 Meßelektrodenschaft
- 5 Referenzelektrodenschaft

6 Referenzmeßelektrode
 6a bipolare Gegenelektrode
 7 Teflonrohr
 8 Anschlußbuchse
 9 Teflonscheibe
 10 Teflonschlauch
 11 Bleidioxidschicht
 12 Platindraht
 13 Referenzschwefelsäure
 14 verzinnter Kupferdraht
 15 Bleidraht
 16 Austrittsstelle
 17 Bleidioxidschicht
 18 Anthronschicht
 19 Platindraht
 20 untere Bleischicht
 21 obere Bleischicht
 22 Diaphragma
 23 Sensor
 25 Elektrodenplatte
 26 Separator
 27 Batteriezelle
 28 Durchführung
 29 Zellendeckel
 30 Batteriesäure
 31 Kontaktstelle
 32 Isolierung
 33 Zellengefäß
 34 Röhrchen
 35 Raum
 36 Polbrücke
 37 Pol
 38 Meßraum

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz der Ruhespannung zweier Elektroden mit dem gleichen gegenüber Schwefelsäure elektrochemisch aktiven Material gemessen wird, wobei eine Elektrode mit der zu bestimmenden Säure und die andere Elektrode mit einer Referenzschwefelsäure bekannter Konzentration in Verbindung steht. 40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrochemisch aktives Material Bleioxid, insbesondere Bleidioxid verwendet werden. 45

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrochemisch aktives Material Blei verwendet wird. 50

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Basis einer elektrochemischen Doppelkette gemessen wird, indem zusätzlich zwischen den beiden Elektroden eine bipolare Gegenelektrode angeordnet wird, die gegenüber den Ionen der Schwefelsäure mindestens jedoch gegenüber Wasserstoffionen elektrochemisch aktiv ist. 55

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktive Material eine feste organische Redoxverbindung ist. 60

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die feste organische Redoxverbindung eine chinoide Verbindung ist. 65

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 4,

dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktive Material der bipolaren Gegenelektrode Blei ist. 5

8. Sensor zur Bestimmung der Konzentration von Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor aus einer Meßelektrode (2) und einer Referenzelektrode (3) besteht, wobei die Referenzelektrode (3) eine bipolare Gegenelektrode (6a) und eine Referenzmeßelektrode (6) aufweist, und die Elektroden in einem Sensorkopf (1) gehalten sind, der eine Referenzschwefelsäure (13) enthält, die eine elektrolytische Verbindung der Referenzmeßelektrode (6) mit der bipolaren Gegenelektrode (6a) bildet. 10

9. Sensor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das in einem Referenzelektrodenschaft (5) befindliche elektrochemische aktive Material der bipolaren Gegenelektrode (6a) zweigeteilt ist, wobei ein Teil der Referenzschwefelsäure (13) und der andere Teil mit der zu messenden Säure kontaktiert, und beide Teile des elektrochemisch aktiven Materials durch einen Elektronenleiter verbunden sind. 15

10. Sensor zur Bestimmung der Konzentration von Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor aus einer Meßelektrode (2) und einer Referenzelektrode (3) besteht, wobei die Elektroden in einem Sensorkopf (1) gehalten sind, daß die Referenzelektrode (3) aus einer Referenzmeßelektrode (6), die im Sensorkopf (1) angeordnet ist, und einem Referenzelektrodenschaft (6) besteht, der wie auch der Sensorkopf (1) elektrolyt-schlüsselartig mit einer Referenzschwefelsäure (13) gefüllt ist und der zur messenden Säure mit einem Diaphragma (22) verschlossen ist. 20 25 30 35

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

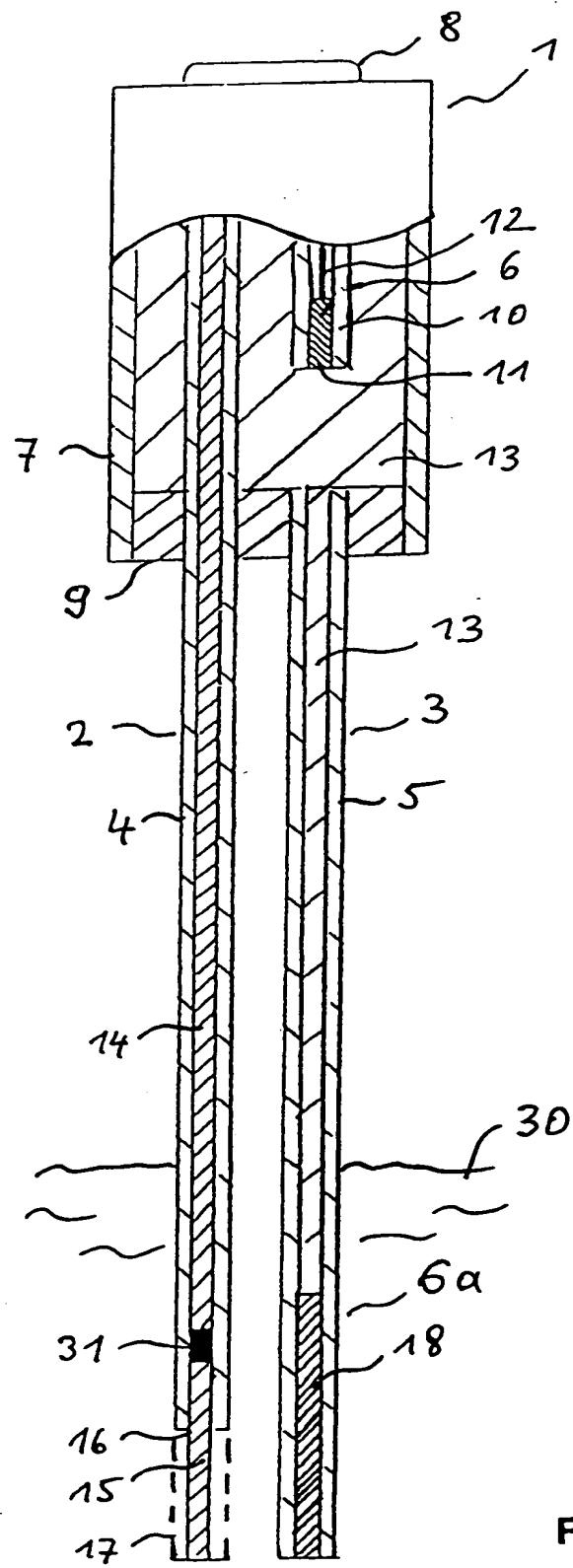


Fig. 1

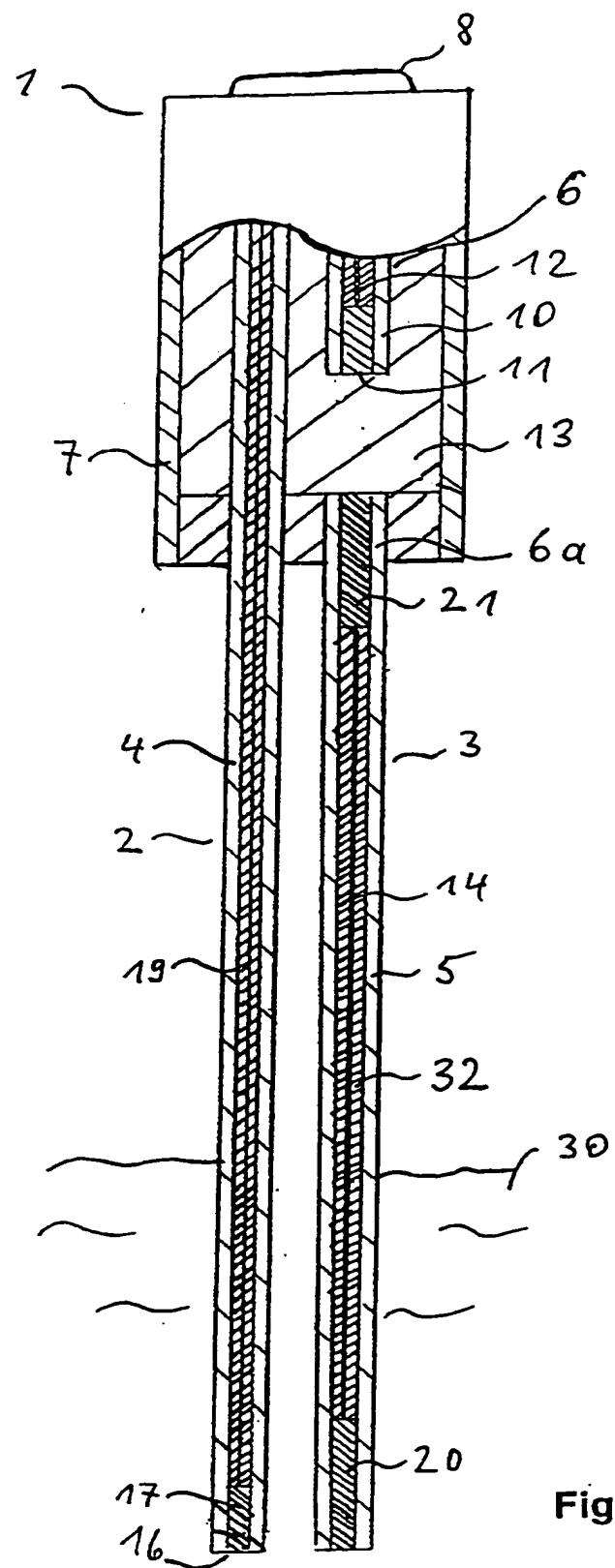


Fig. 2

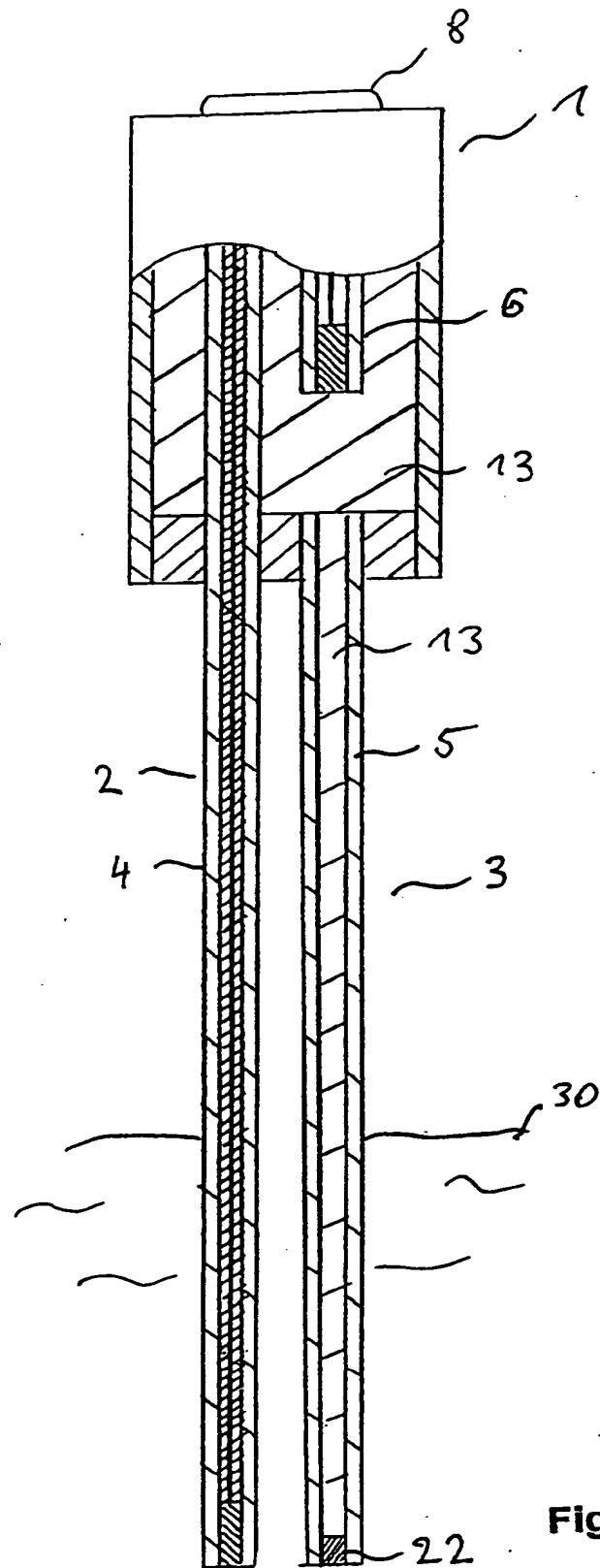


Fig. 3

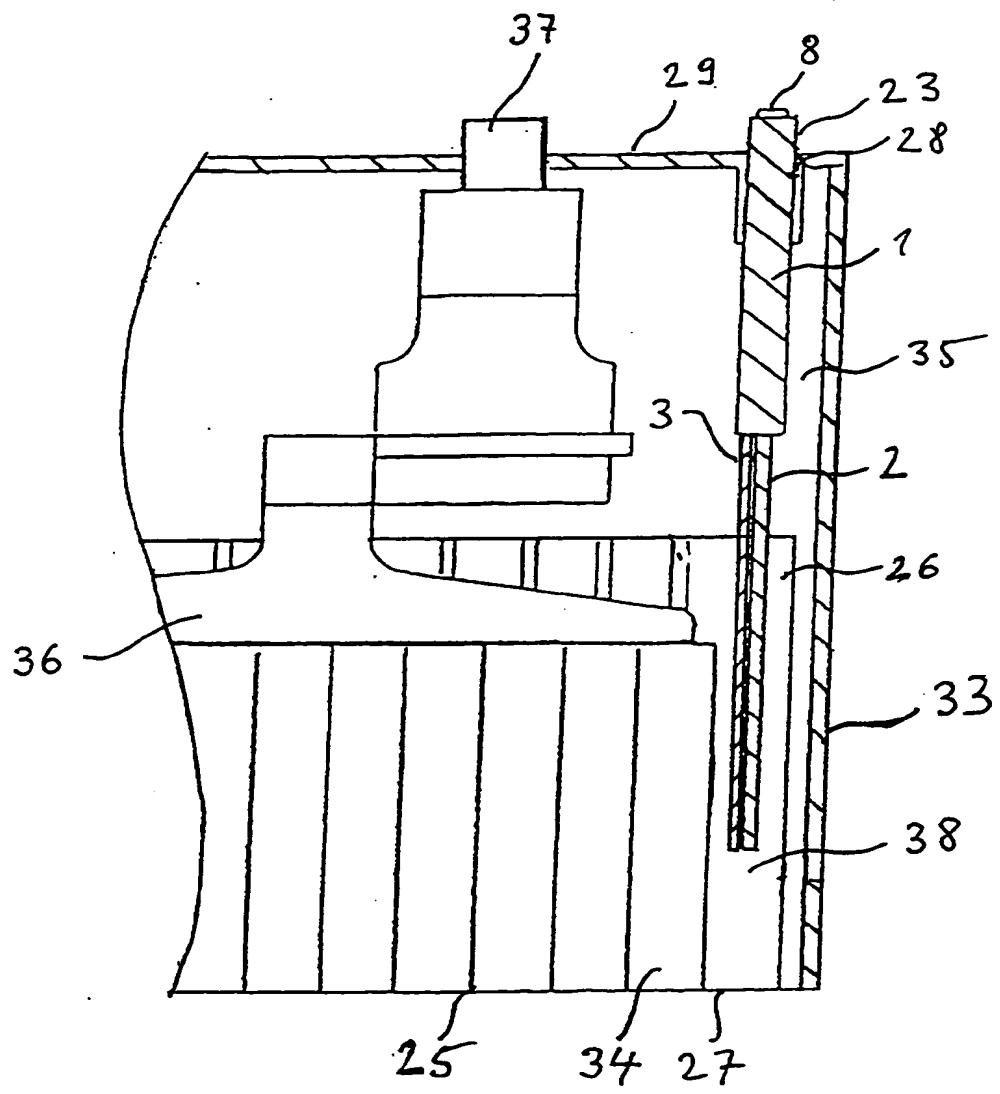
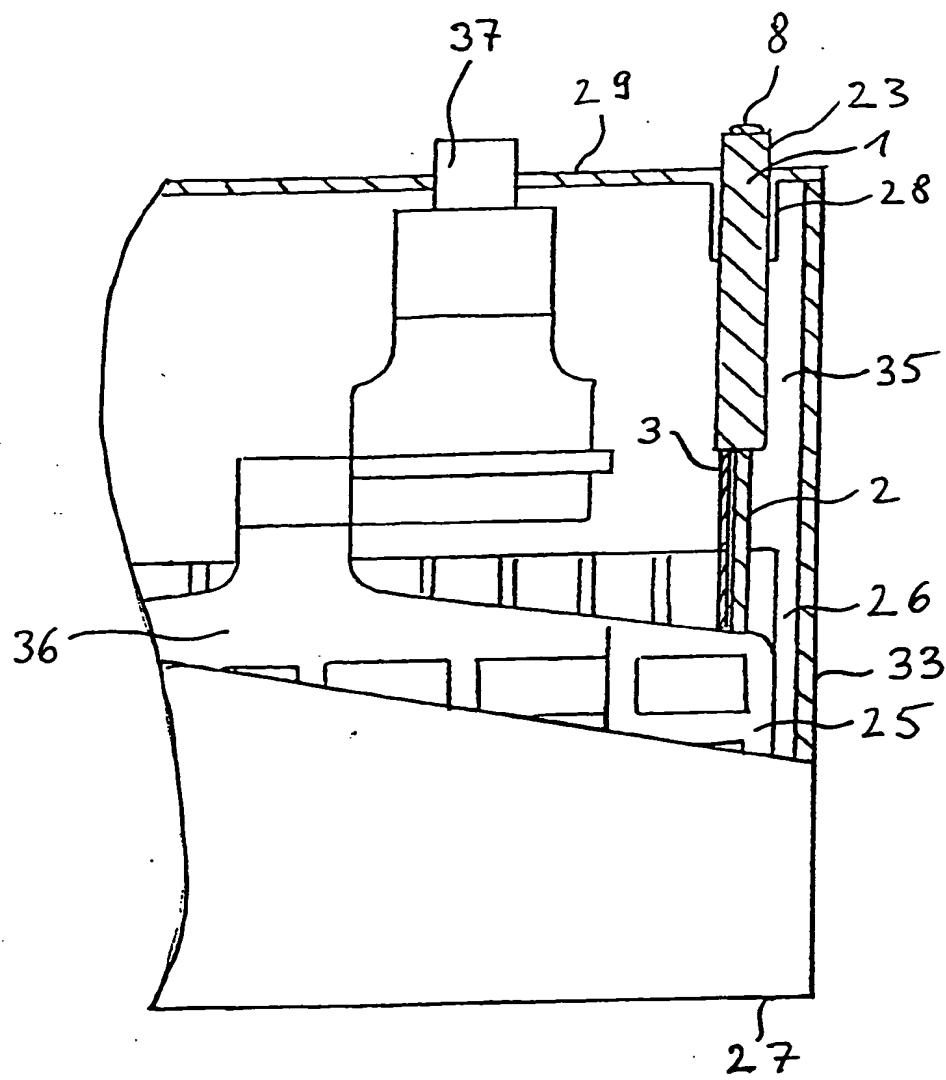


Fig. 4



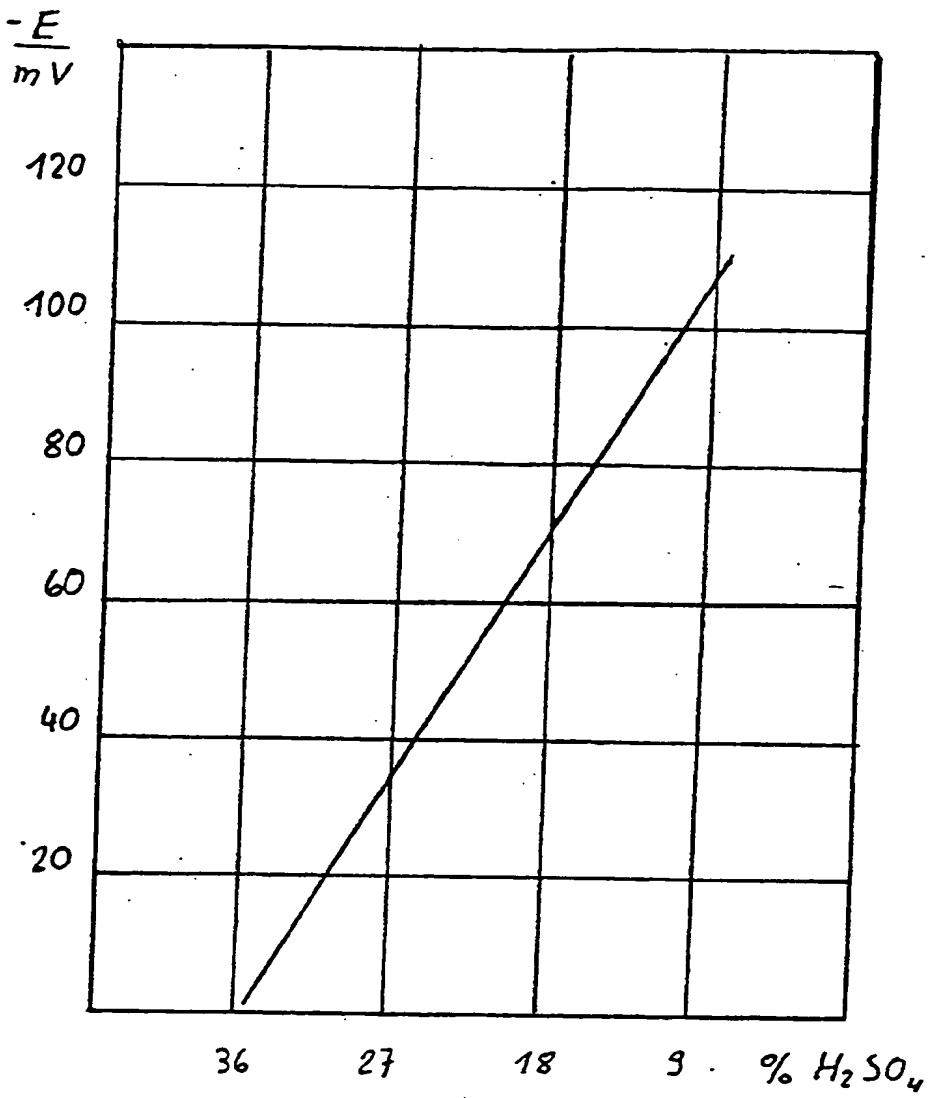


Fig. 6